



(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 178 414
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85110081.8

(51) Int. Cl.⁴: **C 08 G 14/06
C 08 G 59/40**

(22) Anmeldetag: 12.08.85

(30) Priorität: 14.09.84 DE 3433851

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.04.86 Patentblatt 86/17

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Gurit-Essex AG

CH-8807 Freienbach(CH)

(72) Erfinder: Schreiber, Herbert
Seeblick 3
CH-8832 Wollerau(CH)

(74) Vertreter: Maspoli, Renato A.,
Dipl.-Chem. Ing. ETH et al,
Patentanwälte R.A. Maspoli und Partner
Promenadengasse 18
CH-8001 Zürich(CH)

(54) Chemisch härtbare Harze aus 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen enthaltenden Verbindungen und cycloaliphatischen Epoxid-harzen, Verfahren zu deren Herstellung und Härtung sowie die Verwendung solcher Harze.

(57) Gegenstand der Erfindung sind

- chemisch härtbare Harze enthaltend Verbindungen mit mehr als einer 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppe im Molekül und/oder deren Vorpolymere und cycloaliphatische Epoxidharze, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxid-harz mindestens zwei Epoxid-gruppen im Molekül enthält, wovon mindestens eine in einem cycloaliphatischen Ring anelliert ist und die übrigen ebenfalls in einem solchen Ring anelliert oder direkt mit einem solchen Ring verknüpft sind,
- Verfahren zur Herstellung von Harzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten mischt und gegebenenfalls anschließend härtet sowie
- die Verwendung der erhaltenen Mischungen als Giess-, Laminier-, Imprägnier-, Beschichtungs-, Klebe-, Lack-, Binde- oder Isolierharz oder als Einbettungs-, Press-, Spritzguss-, Strangguss-, Formsandbinde-, Schlemm- und Ablativmasse und der gehärteten Harze als Isolierstoffe, Formteile, Schichtpressstoffe, in mit Glas-, Quarz-, Kohlenstoff-, Amid- und Aramidfaser verstärkten Kunststoffmassen sowie als Klebe-, Beschichtungs- und Dichtungsmasse.

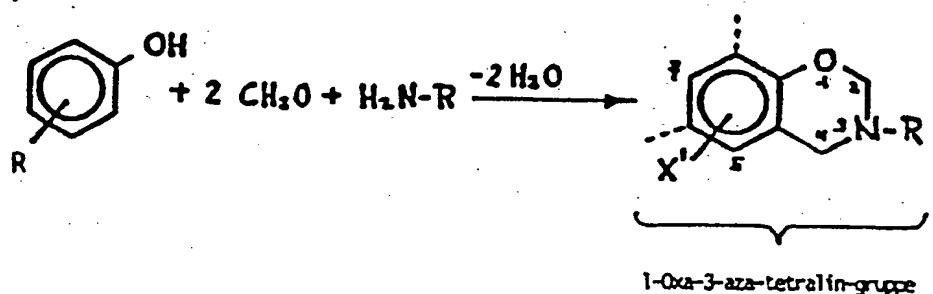
EP 0 178 414 A1

Chemisch härtbare Harze aus 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen enthaltenden Verbindungen und cycloaliphatischen Epoxid-harzen, Verfahren zu deren Herstellung und Härtung sowie die Verwendung solcher Harze.

5 Die Erfindung betrifft ein neues chemisch härtbares Harz aus 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen enthaltenden Verbindungen und/oder deren Vorpolymeren und cycloaliphatischen Epoxid-harzen mit in einem cycloaliphatischen Ring anellierten Epoxid-gruppen.

10 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen enthaltende Verbindungen und deren Vorpolymeren sind z.B. aus den Schweizer Patentschriften 574,978, 579,113 und 606,169 bekannt. Sie werden z.B. aus Phenolen durch Umsetzung mit Formaldehyd und einem Amin erhalten etwa gemäss:

(a)



können aber auch nach andern zu gleichartigen Produkten führenden Verfahren gewonnen werden.

15 R bedeutet beispielsweise Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy und R' einen aliphatischen oder aromatischen Rest.

Im Gegensatz zu anderen, bekannten Kondensationsreaktionen von Phenolen, Aminen und Formaldehyd werden bei dieser Reaktion phenolische OH-Gruppen verbraucht. Aus der analytischen Bestimmung dieser Gruppen im Reaktionsgemisch lässt sich somit gemäss Gleichung (a) die Menge der synthetisierten 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen ermitteln.

- 5 Erfindungsgemäss verwendet werden Verbindungen, die mehr als eine 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppe im Molekül aufweisen.

Es ist aus den oben genannten Patentschriften auch bekannt, dass sich diese 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen enthaltenden Verbindungen mit Epoxid-harzen, eingeschlossen cycloaliphatischen Epoxid-harzen,
10 härten lassen.

Die bisher erhaltenen einschlägigen Produkte sind an sich wertvolle Kunststoffe. Ihre Wärmebeständigkeit ist jedoch beschränkt. Die Martens-Wärmebeständigkeit der bisher erhaltenen gehärteten Harze liegt zwischen 120 bis 135 °C mit Spitzenwerten von 160 und 170 °C.

- 15 Für viele Anwendungsbereiche ist eine weit höhere Wärmebeständigkeit erforderlich. Elektrische

Isolierstoffe hoher Wärmefestigkeit etwa sind eine konstante Forderung der Elektroindustrie. Glas-, Quarz- oder Kohlenstoff-faser-verstärkte Kunststoffe kommen für zahlreiche neue Anwendungsbereiche
20 in Betracht, wenn sich die Wärmefestigkeit des Kunststoffs wesentlich steigern lässt.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass man Kunstharze mit besonders herausragender Wärmebeständigkeit in Kombination mit sehr guten mechanischen Eigenschaften erhält, wenn man Mischungen aus Verbindungen mit mehr als einer 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppe im Molekül
25 und/oder deren Vorpolymere und bestimmten cycloaliphatischen Epoxid-harzen mit im cycloaliphatischen Ring anellierten Epoxid-gruppen härtet.

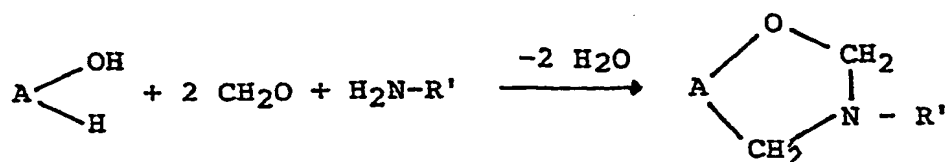
Die Wärmebeständigkeit solcher Kunstharze reicht gewöhnlich über 200 °C hinaus. Martenstemperatur und der Glasumwandlungspunkt erreichen Werte von 280 °C. Ausserdem zeichnen sich diese Kunstharze durch geringe Sprödigkeit und hohe Biege- und Schlagfestigkeit aus.

5 Gegenstand der Erfindung sind das chemisch härtbare Harz aus 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen enthaltenden Verbindungen und anellierte Epoxid-gruppen enthaltenden cycloaliphatischen Epoxid-harzen sowie Verfahren zu dessen Herstellung und Härtung. Gegenstand der Erfindung ist überdies die Verwendung der Harzmischungen sowie der gehärteten Harze.

0 Das chemisch härtbare Harz gemäss vorliegender Erfindung enthält Verbindungen mit mehr als einer 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppe im Molekül und/oder deren Vorpolymere sowie cycloaliphatische Epoxid-harze und ist dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxid-harz mindestens zwei Epoxid-gruppen im Molekül enthält, wovon mindestens eine in einem cycloaliphatischen Ring anelliert ist und die übrigen ebenfalls in einem solchen Ring anelliert oder direkt mit einem solchen Ring verknüpft sind.

Verbindungen mit mehr als einer 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppe im Molekül lassen sich aus mehrwertigen Phenolen und/oder Aminen gemäss einem der folgenden Reaktionsschemas (b) oder (c) herstellen oder können nach anderen zu gleichartigen Produkt führenden Verfahren gewonnen werden:

(b)



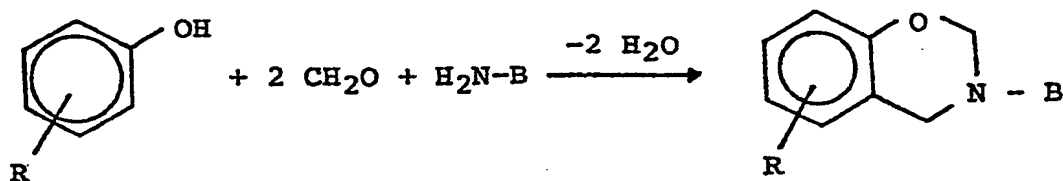
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{A} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ = nter Teil eines Phenols mit n phenolischen OH-Gruppen.

A = Aus $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{A} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ nach Abspaltung von OH und H in ortho-Stellung entstehender Rest.

R' = aliphatischer oder vorzugsweise aromatischer Rest.

n = Zahl grösser als 1, bevorzugt kleiner als 6, insbesondere 1.5 bis 3.

(c)



B = mter Teil eines m-wertigen aliphatischen oder bevorzugt aromatischen Restes, der auch Heteroatome, insbesondere Sauerstoff oder Stickstoff, enthalten kann oder mit R substituiert sein kann.

R = Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen.

m = Zahl grösser 1, bevorzugt kleiner als 6, insbesondere 1.5 bis 3.

Die phenolischen Kerne können auch Teile eines kondensierten Ring-systems sein.

Nicht ganzzahlige Werte von n oder m bedeuten, dass es sich um Mischungen verschieden funktioneller Phenole oder Amine mit den Mittelwerten n oder m handelt.

Für die erfindungsgemässe Anwendung eignen sich als 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindungen auch solche Reaktionsprodukte, die z.B. gemäss CH-PS 606 169 aus Phenolen, Aminen und Formaldehyd in nicht stöchiometrischen Verhältnissen hergestellt sind. Voraussetzung ist jedoch, dass die Mol-Verhältnisse so gewählt sind, dass sich im Mittel mehr als eine 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppe pro Molekül bilden kann.

Auch Vorpolymere der 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindungen werden erfindungsgemäss beansprucht. Da die 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen bei der Polymerisation wegagieren, können diese Vorpolymeren weniger 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen enthalten. Entscheidend ist auch hier, dass das intermediär gebildete oder hypothetische monomere Reaktionsprodukt mehr als eine 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppe pro Molekül enthält. Dies ist für den Fachmann aus der Funktionalität und den Mengenverhältnissen der Ausgangsstoffe leicht zu berechnen. Eine erfindungsgemässe 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung oder deren Vorpolymeres bildet sich z.B. dann, wenn pro Mol mehrfunktionellem Phenol oder Amin mehr als 2 Mol Formaldehyd und mehr als 1 Mol monofunktionelles Amin resp. Phenol zur Reaktion gebracht werden und sich die Molverhältnisse innerhalb der in CH-PS 606 169 definierten Grenze halten.

10 Als Ausgangs- bzw. Grundstoffe für die 1-Oxa-3-aza-tetralin-
verbindung dienen Phenol und Phenol-derivate sowie Amine und Formaldehyd,

Beispiele für geeignete Phenole sind:

Einwertige Phenole wie Phenol selbst sowie m- und p-Kresol, m- und
p-Ethyl-phenol, m- und p-Isopropyl-phenol, m- und p-Methoxy-phenol,
m- und p-Ethoxy-phenol, m- und p-Isopropoxy-phenol, m- und p-Chlor-
15 phenol und B-Naphtol. Dabei werden die meta-substituierten Phenole
vorgezogen, weil bei ihnen keine reaktiven Stellen blockiert sind.

Zweiwertige Phenole wie 4,4'-Dihydroxy-diphenylmethan, 3,3'-Di-
hydroxy-diphenylmethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 4,4'-Di-
hydroxy-stilben, Hydrochinon, Brenzkatechin, Resorcin.

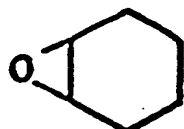
Niedrig kondensierte Phenol-Formaldehyd-Novolak-Harze, evtl. auch
als Mischungen mit Phenol.

20 Beispiele für besonders geeignete Amine sind:

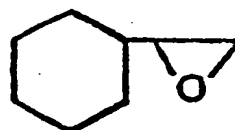
Anilin, o-, m- und p-Phenylendiamin, Benzidin, 4,4'-Diaminodiphenyl-
methan, 2,2-Bis-(aminophenyl)-propan.

Besondere strukturelle Anforderungen werden an die zweite Kompen-
te des chemisch härtbaren Harzes, an das Epoxid-harz gestellt. Damit
25 man Endprodukte mit herausragender Wärmefestigkeit erhält, welche

die Qualität bisher bekannter vergleichbarer Harze deutlich übertreffen, sind als zweite Komponente zwei- oder mehrwertige cycloaliphatische Epoxid-harze erforderlich, die mindestens eine anellierte Epoxid-gruppe enthalten, wobei die übrigen Epoxid-gruppen ebenfalls anelliert oder direkt mit einem cycloaliphatischen Rest verknüpft sind:



anelliert



direkt verknüpft

- 10 Bevorzugt sind insbesondere Epoxid-harze mit einem Aequivalentgewicht, das zwischen 70 und etwa 250, vorzugsweise 120 und 200 liegt.
Die bevorzugten Epoxid-harze sind:
- 2-(3,4-Epoxy)cyclohexyl-5,5-spiro(3,4-epoxy)cyclohexan-m-dioxan,
1 bis 4fach methyliertes 2-(3,4-Epoxy)cyclohexyl-5,5-spiro(3,4-epoxy)cyclohexan-m-dioxan, 4-(1,2-Epoxyethyl)-1,2-epoxycyclohexan,
15 1,2:8,9-Diepoxy-p-menthan, 2,2-Bis(3,4-epoxycyclohexyl)propan, Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)ether, 1,2:5,6-Diepoxy-4,7-hexahydromethanoindan, Bis(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)adipat, Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat, Bis-(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)-terephthalat,
20 Bis-(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)-terephthalat, Bis-(3,4-epoxy-6-methyl-cyclohexylmethyl)-terephthalat, 3,4-Epoxy-cyclohexancarbonsäure-(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)ester, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexancarbonsäure-(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)ester, 1,2-Bis-[5(1,2-epoxy)-4,7-hexahydromethanoindanoxy]-ethan, 1,1,1-Tris[[5-(1,2-epoxy)-4,7-hexahydromethanoindanoxy]methyl]-propan und 4,5-Epoxy-hexahydrophthalsäure-bis-(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)ester.
- 25

- 15 Besonders gute Harze sind solche bei denen das Mengenverhältnis von 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen enthaltenden Verbindungen und Epoxid-harz ausgedrückt im Molverhältnis von Epoxid- zu 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppe von 0,2 bis 2, vorzugsweise von 0,8 bis 1,5 beträgt. Der Gehalt an 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen für die Berechnung des
- 20 Aequivalentverhältnisses wird basierend auf der Menge des zur Reaktion gebrachten primären Amins berechnet; unabhängig davon ob dieses tatsächlich als 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppe eingebaut wird. Dabei wird ferner angenommen, dass pro Mol reagiertem Formaldehyd ein Mol Wasser abgespalten wird. So ergibt sich z.B. in Versuch 6 (siehe
- 25 Seite 18), das theoretische Aequivalentgewicht der 1-Oxa-3-aza-tetralin-verbindung aus folgender Rechnung:

1	Grammäquivalent Novolak (Aequivalentgewicht = 100)	= 100	g
+ 0,8 Mol	Anilin	= 74,4	g
+ 1,5 Mol	Formaldehyd	= 45	g
- 1,5 Mol	Wasser	= <u>-27</u>	g
		= 192,4	g

$$N\text{-Aequivalentgewicht} = 192,4 : 0,8 = 240,5$$

Werden bei der Herstellung der 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindungen neben primären Aminen keine anderen Stickstoff-Verbindungen zugesetzt, so kann das Äquivalentgewicht auch aus dem Stickstoffgehalt berechnet werden, der zum Beispiel in bekannter Weise nach Kjeldahl bestimmt wird. Als Verbindungen mit mehr als einer 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppe pro Molekül gelten solche, bei denen das N-Äquivalentgewicht kleiner ist als das mittlere Molekulargewicht.

Besonders bevorzugte Epoxid-harze für die Umsetzung mit den 1-Oxa-3-aza-tetralin-derivaten sind: 2-(3,4-Epoxy)cyclohexyl-5,5-spiro(3,4-epoxy)cyclohexan-m-dioxan, 1 bis 4fach methyliertes 2-(3,4-Epoxy)cyclohexyl-5,5-spiro(3,4-epoxy)cyclohexan-m-dioxan, Bis(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)adipat, Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat, 3,4-Epoxy-cyclohexancarbonsäure-(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)-ester und 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexancarbonsäure-(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)ester.

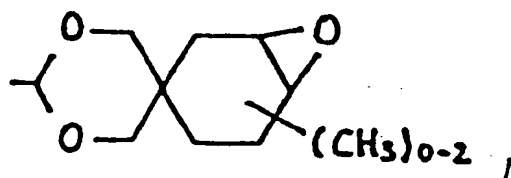
Die am meisten bevorzugten Epoxid-harze können durch die allgemeine Formel



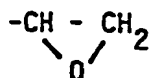
definiert werden, worin

X 3,4-Epoxycyclohexyl- oder ein- bis zweifach methyliertes 3,4-Epoxycyclohexyl und

Y einen Rest der Formel



Epoxyethyl der Formel



oder eine Gruppe der Formel



- 5 darstellt, worin Z den Säurerest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure, insbesondere der Adipinsäure, Terephthalsäure oder 4,5-Epoxy-hexahydrophthalsäure, bedeutet.

- 10 Die Erfindung betrifft ausserdem die Herstellung eines Harzes, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man Mischungen aus einer mehr als eine 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppe im Molekül enthaltende Verbindung und/oder ein Vorpolymere davon und einem cycloaliphatischen Epoxid-harz, das mindestens zwei Epoxid-gruppen im Molekül enthält, wovon mindestens eine in einem cycloaliphatischen Ring anelliert
- 15 und die übrigen ebenfalls in einem solchen Ring anelliert oder direkt mit einem solchen verknüpft sind, herstellt und härtet.

Das Verfahren ist weiter dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten im Mol-Verhältnis von Epoxid zu 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen von 0,2 bis 2, vorzugsweise von 0,8 bis 1,5 mischt.

- 20 Die Härtung wird bei einer Temperatur von 50 bis 300 °C, vorzugsweise bei 100 bis 250 °C, insbesondere bei 140 bis 230 °C durchgeführt.

Für viele Anwendungen ist es vorteilhaft, die Härtung in mindestens 2 Stufen durchzuführen, wobei als Zwischenprodukt ein festes oder

höher viskoses, aber noch lösliches oder schmelzbares Kunstharz hergestellt wird. Die Vorpolymerisation kann bereits bei der Herstellung der 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung, vor dem Mischen, beim Mischen oder nach dem Mischen vorgenommen werden. Die Endhärtung wird durch Erhitzen auf etwa 140 bis 230 °C durchgeführt.

Die Aushärtung kann durch Zusatz eines die Reaktion beschleunigenden Katalysators verbessert werden. Insbesondere werden damit die Aushärtzeiten verkürzt.

Als Katalysatoren für diesen Zweck kommen beispielsweise in Betracht: Säuren, Friedel-Crafts-Katalysatoren, Amine, Phosphine oder Quartärnismierungsmittel für tertiäre Amine, insbesondere Alkyl-, Aralkyl- und Aryl-Halogenide wie beispielsweise Benzylchlorid, Chlorbenzol, Jodbenzol, Jodoform, Bromoform, Methyljodid oder Methylsulfat.

Bei der Härtung können in üblicher Weise Zusatzstoffe, wie Füllstoffe, Farbstoffe, verstärkende Fasern, Weichmacher und dergleichen zugesetzt werden. Es ist auch möglich, die erfindungsgemässen Produkte mit andern Kunststoffen, Kunstharzen oder zu solchen polymerisierbaren Verbindungen zu kombinieren, insbesondere mit Aldehydkondensationsharzen wie vorzugsweise mit Phenolformaldehyd-harzen und andern Epoxid-harzen sowie deren Härtungsmitteln.

Zusatzstoffe, die mit den erfindungsgemässen Harzen mischbar bzw. in diesen löslich sind, sollen einen Anteil von 50 %, vorzugsweise 10 - 20 % in der Mischung nicht übersteigen.

Die Kunstharze gemäss vorliegender Erfindung sind für vielfältige Zwecke verwendbar beispielsweise als Giess-, Laminier-, Imprägnier-, Beschichtungs-, Klebe-, Lack-, Binde- oder Isolierharz oder als Einbettungs-, Press-, Spritzguss-, Strangguss-, Formsandbinde-, Schaum- und Ablativmasse.

Die neuen Kunstharze sind dort ganz besonders geeignet, wo
5 ausserordentliche Wärmebeständigkeit gefordert wird. So erlaubt
die Verwendung von wärmestabileren Isolierharzen etwa bei elektri-
schen Wicklungen die Anwendung höherer Spannungen oder die Reduktion
der Drahtdurchmesser. Neben der Konstruktion von wesentlich
10 wirtschaftlicheren Elektromotoren ermöglichen hochwärmefeste Isolier-
harze allgemein die Miniaturisierung von elektrischen Vorrichtungen
und Konstruktionselementen.

Besonders zweckmässig und vorteilhaft ist auch die Verwendung der
neuen hochwärmefesten Kunstharze in mit Glas-, Quarz-, Kohlenstoff-
oder Aramid-fasern verstärkten Kunststoffen, weil bei diesen das
15 Stützmaterial wesentlich wärmestabiler ist als das Kunstharz. Mit
der Steigerung der Wärmestabilität solcher Faser-verstärkter Kunst-
stoffe können diese für weitere Zwecke als bisher verwendet werden.
Sie erlauben noch vermehrten Ersatz von Metallen oder von Keramik-ma-
terial bei wärmebeanspruchten Konstruktionselementen. Bei diesen
20 Anwendungen ist auch die hohe Biege- und Schlagfestigkeit der erfin-
dungsgemäss erhaltenen Kunststoffharze von besonders grossem Nutzen.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung von gehärte-
ten Mischungen aus Verbindungen mit mehr als einer 1-Oxa-3-aza-tetra-
lin-gruppe im Molekül oder deren Vorpolymeren und cycloaliphatischen
25 Epoxid-harzen, wobei das Epoxid-harz mindestens zwei Epoxid-gruppen
im Molekül enthält, wovon mindestens eine in einem cycloaliphatischen
Ring anelliert ist und die Übrigen ebenfalls in einem solchen Ring
anelliert oder direkt mit einem solchen verknüpft sind als elektri-
sche Isolierstoffe, Formteile, Schichtpressstoffe, Schaumstoffe,
30 in mit Glas-, Quarz- Kohlenstoff- oder Amid- und Aramid-fasern ver-
stärkten Kunststoffmassen sowie als Klebe-, Beschichtungs- und Dich-
tungsmasse.

Beispiele

1. Herstellung der 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen enthaltenden Kondensate

VERSUCH 1

5 In einem mit Rückflusskühler ausgerüsteten Rührgefäß lässt man
zu 210 g 30 %igem Formaldehyd (2,1 Mol) eine Schmelze von 94 g
Phenol (1 Mol) und 99 g 4,4'-Diaminodiphenyl-methan (0,5 Mol)
10 innerhalb 15 Minuten bei 80 °C zufließen. Danach lässt man ab-
sitzen, trennt die überstehende wässrige, schwach nach Formalde-
hyd riechende Schicht ab und destilliert das restliche Wasser
im Vakuum bei etwa 100 °C ab. Die harzartige 1-Oxa-3-aza-tetralin-
verbindung hat ein N-Aequivalent von 217.

VERSUCH 2

15 Unter denselben Bedingungen wie in Versuch 1 lässt man 4,1 Mol
Formaldehyd mit 2 Mol Anilin, 1 Mol Phenol und 0,5 Mol Bisphenol
A (= 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan) kondensieren.
N-Aequivalent = 231.

VERSUCH 3

20 Unter den Bedingungen des Versuchs 1 stellt man das Kondensations-
produkt aus Formaldehyd, Phenol und 1,4-Diaminobenzol im Molver-
hältnis 2:1:0,5 her. N-Aequivalent = 172.

VERSUCH 4

HERSTELLUNG EINES NOVOLAKS

25 Die Mischung von 37,6 kg (400 Mol) Phenol, 15 kg (200 Mol) 40-
prozentigem Formaldehyd und 2 kg 10prozentiger Schwefelsäure

wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Rührgefäss auf 40 °C erwärmt. Die Mischung heizt sich durch frei werdende Reaktionswärme bei schwacher Kühlung bis 96 °C auf. Sie wird anschliessend noch etwa 30 Min. bei dieser Temperatur gerührt.

- 5 Nach dem Abkühlen und Absitzen lassen wird die wässrige Schicht entfernt. Die untere Schicht besteht aus einem Phenol-Novolak-Gemisch mit einer mittleren Kernzahl von 2 (gemäss der Einwaage berechnet), das 15 % Wasser und 22 % Phenol enthält. Das Phenol-Aequivalent beträgt demnach 117,7.

10 VERSUCH 5

Zu 157,5 g (2,1 Mol) 40prozentigem Formaldehyd, der 5 mMol Kaliumhydroxid enthält, lässt man bei 95 °C unter Rühren die Mischung von 117,7 g Novolak aus Versuch 4 enthaltend 1 Mol phenolisches Hydroxyl und 93 g (1 Mol) Anilin während 7 Minuten zulaufen und kocht anschliessend 30 Min. am Rückfluss. Dann lässt man absitzen und trennt die wässrige Schicht möglichst vollständig ab. Das Harz wird durch Destillation unter Vakuum vom restlichen Wasser befreit, wobei man die Temperatur zuletzt bis auf 123 °C steigert. N-Aequivalent = 217.

20 VERSUCH 6

Unter denselben Bedingungen wie im Versuch 5 stellt man ein im Mittel 1,6 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen pro Molekül enthaltendes Harz aus 1,5 Mol Formaldehyd, 1 Grammäquivalent Novolak von Versuch 4 und 0,8 Mol Anilin her. N-Aequivalent = 240.

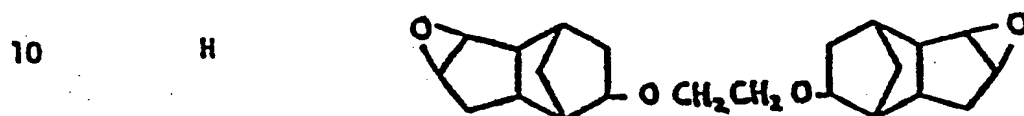
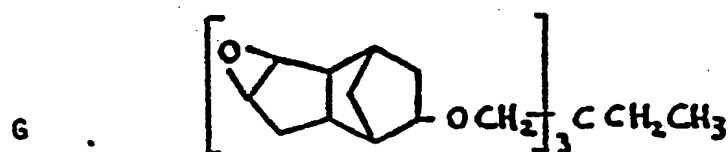
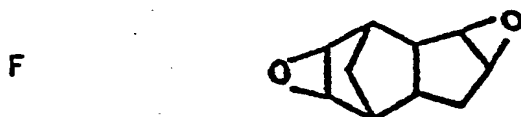
2. Für die vorliegende Erfindung geeignete Epoxid-harze

Tabelle 1

Symbol	Chemische Bezeichnung des Epoxid-harzes
5	A 4-(1,2-Epoxyethyl)-1,2-epoxycyclohexan
	B 1,2:8,9-Diepoxy-p-menthan
	C 2,2-Bis-(3,4-epoxycyclohexyl)-propan
	D Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)ether (flüssige Form)
	E Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)ether (isomere krist. Form)
10	F 1,2:5,6-Diepoxy-4,7-hexahydromethanoindan
	G 1,1,1-Tris[[5-(1,2-epoxy)-4,7-hexahydromethanoindanoxy]-methyl]-propan
	H 1,2-Bis[5(1,2-epoxy)-4,7-hexahydromethanoindanoxy]-ethan
	I 3,4-Epoxycyclohexancarbonsäure-(3,4-epoxycyclohexyl-methyl)ester
15	K 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexancarbonsäure-(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)ester
	L 2-(3,4-Epoxy)cyclohexyl-5,5-spiro(3,4-epoxy)-cyclohexan-m-dioxan
	M 2-(3,4-Epoxy-4-methylcyclohexyl-5,5-spiro(3,4-epoxy)-cyclohexan-m-dioxan
20	N 2-(3,4-Epoxy)cyclohexyl-5,5-spiro(3,4-epoxy)-4-methylcyclohexan-m-dioxan
	O 2-(3,4-Epoxy)-4-methylcyclohexyl-5,5-spiro-(3,4-epoxy)-4-methylcyclohexan-m-dioxan
	P 2-(3,4-Epoxy)-4,6-dimethylcyclohexyl-5,5-spiro-(3,4-epoxy)-4-methylcyclohexan-m-dioxan
25	Q 2-(3,4-Epoxy)-4,6-dimethylcyclohexyl-5,5-spiro-(3,4-epoxy)-4,6-dimethylcyclohexan-m-dioxan

- 5
- | | |
|---|--|
| R | Bis-(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat |
| S | Bis-(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipat |
| T | Bis-(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)-terephthalat |
| U | Bis-(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)-terephthalat |
| V | 4,5-Epoxy-hexahydrophthalsäure-bis-(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)ester |

Strukturformeln der Epoxid-harze F, G, H und L



3. Herstellung der Harze

BEISPIEL 1

100 Teile des Kondensats aus Versuch 1 werden bei 140 °C mit
100 Teilen 3,4-Epoxycyclohexancarbonsäure-(3,4-epoxycyclohexyl-
5 methyl)ester gemischt und im Vakuum in eine Form für eine 10
mm dicke Platte gegossen. Man härtet die Mischung 1 h bei 180
°C, 1 h bei 200 °C und 2 h bei 220 °C. Aus der Platte hergestell-
te Prüflinge zeigen auch bei 250 °C keine Zersetzung. Sie haben
eine Biegefestigkeit von 115 MPa, einen E-Modul von 4800 MPa,
10 einen elektrischen Durchgangswiderstand von $> 10^{15}$ Ohm und einen
Verlustfaktor von $< 10^{-2}$. Die Glasumwandlungstemperatur liegt
bei 230 °C.

Die Glasumwandlungstemperatur ist definiert als diejenige
Temperatur, bei welcher die spezifische Wärme und der thermi-
sche Ausdehnungskoeffizient eine starke Zunahme und die mecha-
nischen Eigenschaften einen starken Abfall aufweisen.

BEISPIELE 2 bis 17

15 Nach der im Beispiel 1 beschriebenen Methode werden Giessharz-
platten aus den in Tabelle 2 angegebenen Harzmischungen herge-
stellt. Die verwendeten Epoxidharze sind in der Tabelle 1 neben
weiteren, für den erfindungsgemässen Zweck geeigneten Epoxidhar-
zen aufgeführt. Die Eigenschaften der gehärteten Harze sind aus
Tabelle 2 ersichtlich.

20 Tabelle 2 Seite 23.

BEISPIEL 18

75 g Epoxidharz L (Tabelle 1) werden unter Vakuum bei 120 °C
mit 100 g der 1-Oxa-3-aza-tetralin-Verbindung gemäss Versuch

und 200 g Quarzmehl gemischt und in eine Form gegossen. Der Giessling wird 1 h bei 200 °C und 1 h bei 220 °C gehärtet.

Er besitzt eine Biegefestigkeit von 60 MPa und zeigt bei 250 °C keine Verformung.

5 BEISPIEL 19

Ein Glasgewebe mit Glycidyl-propyl-silanfinish und einem Flächen-
gewicht von 120 g/m² wird mit einer 60 %igen Lösung der Harzmi-
schung gemäss Beispiel 15 imprägniert und im zweistufigen Heiss-
luftkanal bei 100-140 °C getrocknet. 8 Lagen des Prepregs werden
10 zwischen Kupferfolien 1 h bei 180 °C zu einer Platte verpresst.
Das Laminat zeigt im Lötbadtest bei 260 °C keine Delaminierung.
Der elektrische Durchgangswiderstand ist $> 10^{15}$ Ohm · cm, der
Verlustfaktor unter 0,01. Die Biegefestigkeit beträgt 500 MPa.

4. Vergleichsversuche 1 bis 3

- 15 Giessharzplatten werden aus Harzgemischen gemäss Tabelle 3 herge-
stellt, welche nicht der erfindungsgemässen Definition entspre-
chen. Vergleichsversuche 1 und 2 verwenden andersartige cycloali-
phatische Epoxid-harze, Vergleichsversuch 3 ein monofunktionelles
1-Oxa-3-aza-tetralin gemäss CH-Patentschrift 579 113, Beispiel 1.
20 Alle Vergleichsversuchsprodukte zeigen eine deutlich schlechtere
Wärmebeständigkeit oder niedrigere Glasumwandlungstemperaturen.

TABELLE 2

Beispiel Nr.	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1-Oxid-3-oxo-tetrolin gemäss Versuch Nr.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	6	S	S	S
N-Aequivalent 1)	217	217	217	217	217	217	217	217	217	217	231	172	240	217	217	217
Menge g	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Epoxid-Verbindung gemäss Tab. I	K	S	L	L	L	L	L	L	L	I	O	R	I	L	R • L	K • A
Epoxid-Aequivalent	183 ³⁾	183 ³⁾	160 ²⁾													
Menge g	100	100	100	20	40	66	75	150	100	100	100	100	50	50	80	20
Aequivalentverhältnis EP/N	1.55	1.18	1.36	0.37	0.50	0.9	1.0	2.0	1.7	1.5	1.2	1.36	0.75	-	-	0.0
Härtungszyklus	1 h 180° 1 h 200° 1 h 220°	<div> <div>20h 190°</div> <div>20h 190°</div> <div>2h 200°</div> <div>2h 200°</div> </div>														
Nochhärtung			In 250°													
Verhalten bei 220° 250°	q) q)	q) q)	q) q)	q) q)	q) q)	q) q)	q) q)	q) s)	q) q)	q) q)	q) q)	q) q)	q) q)	q) q)	q) q)	q) s)
Biegefestigkeit 75° MPa 220° 250°	115	115	100-110 65 50						115							
Glastemperatur °C	220°	190°	250°	280°	210°	230°	>260°	>260°	>260°	230°	220°	200°	180°	220°	220°	170°

- 1) aus Herstellung berechnet
2) analytisch bestimmt
3) theoretischer Formel berechnet
q) unverändert
s) Risse und Blasen

TABELLE 3 VERGLEICHVERSUCHE

Nr.	1	2	3
1-Oxa-3-aza-tetralin gemäss Versuch Nr.	5	5	N-Phenyl-1-oxa-3-aza- tetralin
N-Aequivalent ¹⁾			211
Menge g	100	100	100
Epoxid-Verbindung gemäss Tab. 1	Tetrahydrophthalsäure - diglycidylester	Hexahydrophthalsäure- diglycidylester	I
Epoxid-Aequivalent			140 ³⁾
Menge g	100	100	40
Aequivalentverhältnis EP/N			0.60
Härtungszyklus	2 h 180° 1 h 200°	2 h 180° 1 h 200°	2 h 160° 1 h 200°
Verhalten bei 220°	5)	5)	4)
Glassumwandlungstemp. °C			110°

Fussnoten siehe Tab. 2

Die nach den Beispielen der Erfindung erhaltenen Harze weisen im Vergleich zu den strukturell nächstliegenden vorbekannten Harzen, deren Eigenschaften gut bekannt sind, eine im allgemeinen bei weitem höhere Wärmebeständigkeit auf, wobei diese herausragende Eigenschaft
5 parallel läuft mit sehr guten mechanischen Eigenschaften insbesondere mit hoher Biege- und Schlagfestigkeit.

Die Vergleichsversuche bestätigen diesen Sachverhalt.

Gurit-Essex AG
Freienbach

Chemisch härtbare Harze aus 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen enthaltenden
Verbindungen und cycloaliphatischen Epoxid-harzen, Verfahren zu
5 deren Herstellung und Härtung sowie die Verwendung solcher Harze.

Patentansprüche:

1. Chemisch härtbares Harz enthaltend Verbindungen mit mehr als
einer 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppe im Molekül und/oder deren
Vorphymere und cycloaliphatische Epoxid-harze, dadurch gekenn-
10 zeichnet, dass das Epoxid-harz mindestens zwei Epoxid-gruppen
im Molekül enthält, wovon mindestens eine in einem cycloaliphati-
schen Ring anelliert ist und die übrigen ebenfalls in einem
solchen Ring anelliert oder direkt mit einem solchen Ring ver-
knüpft sind, wobei das Mengenverhältnis von 1-Oxa-3-aza-
tetralin-gruppen enthaltenden Verbindungen und Epoxid-Harz aus-
gedrückt im Molverhältnis Epoxid- zu 1-oxa-3-aza-tetralin-
gruppen zwischen 0.2 und 2 beträgt.

2. Harz nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Äquivalentgewicht des Epoxid-harzes zwischen 70 und etwa 250, vorzugsweise 120 und 200 liegt.

3. Harz nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es
5 als Epoxid-harz 2-(3,4-Epoxy)cyclohexyl-5,5-spiro(3,4-epoxy)-cyclohexan-m-dioxan, 1 bis 4fach methyliertes 2-(3,4-Epoxy)cyclohexyl-5,5-spiro(3,4-epoxy)cyclohexan-m-dioxan, 4-(1,2-Epoxyethyl)-1,2-epoxycyclohexan, 1,2:8,9-Diepoxy-p-menthan, 2,2-Bis(3,4-epoxycyclohexyl)propan, Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ether,
10 1,2:5,6-Diepoxy-4,7-hexahydromethanoindan, Bis(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)adipat, Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat, Bis-(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)-terephthalat, Bis-(3,4-epoxy-6-methyl-cyclohexylmethyl)-terephthalat, 3,4-Epoxy-cyclohexancarbonsäure-(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)ester, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexancarbonsäure-(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)-
15 ester, 1,2-Bis[5(1,2-epoxy)-4,7-hexahydromethanoindanoxy]-ethan, 1,1,1-Tris[[5-(1,2-epoxy)-4,7-hexahydromethanoindanoxy]methyl]-propan oder 4,5-Epoxy-hexahydrophthalsäure-bis-(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)ester enthält.

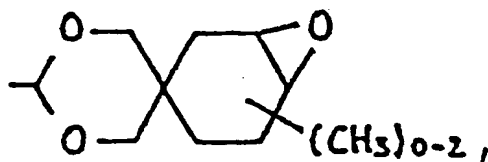
4. Harz nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es
20 als Epoxid-harz 2-(3,4-Epoxy)cyclohexyl-5,5-spiro(3,4-epoxy)-cyclohexan-m-dioxan, 1 bis 4fach methyliertes 2-(3,4-Epoxy)cyclohexyl-5,5-spiro(3,4-epoxy)cyclohexan-m-dioxan, Bis(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)adipat, Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)-
25 adipat, 3,4-Epoxy-cyclohexancarbonsäure-(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)ester oder 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexancarbonsäure-(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)ester enthält.

- 0178414
5. Harz nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Epoxid-harz der allgemeinen Formel



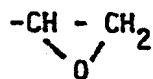
enthält, worin

- 5 X 3,4-Epoxycyclohexyl- oder ein- bis zweifach methyliertes 3,4-Epoxycyclohexyl und
- Y einen Rest der Formel



Epoxyethyl der Formel

10



oder eine Gruppe der Formel



darstellt, worin Z den Säurerest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure bedeutet.

- 15 6. Harz nach Patentansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis von 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen enthaltenden Verbindungen und Epoxid-harz ausgedrückt im Molverhältnis Epoxid- zu 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen zwischen 0.8 und 1.5 beträgt.
7. Harz nach Patentansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen am Stickstoffatom aromatisch substituiert sind.

8. Verfahren zur Herstellung eines Harzes, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen aus einer mehr als eine 1-Oxa-3-aza-tetra-
lin-gruppe im Molekül enthaltende Verbindung und/oder ein Vorpo-
lymeres davon und einem cycloaliphatischen Epoxid-harz, das
5 mindestens zwei Epoxid-gruppen im Molekül enthält, wovon min-
destens eine in einem cycloaliphatischen Ring anelliert ist
und die übrigen ebenfalls in einem solchen Ring anelliert oder
direkt mit einem solchen verknüpft sind, herstellt und härtet,
wobei das Mischungsverhältnis zwischen 0.2 und 2 beträgt.
9. Verfahren zur Herstellung eines Harzes gemäss Patentanspruch 8,
10 dadurch gekennzeichnet, dass man als Epoxid-harz 2-(3,4-Epoxy)cyclohexyl-5,5-spiro(3,4-epoxy)-cyclohexan-m-dioxan, 1 bis 4fach
methyliertes 2-(3,4-Epoxy)cyclohexyl-5,5-spiro(3,4-epoxy)cyclohe-
xan-m-dioxan, 4-(1,2-Epoxyethyl)-1,2-epoxycyclohexan, 1,2:8,9-Di-
epoxy-p-menthan, 2,2-Bis(3,4-epoxycyclohexyl)propan, Bis(2,3-
15 epoxycyclopentyl)ether, 1,2:5,6-Diepox-4,7-hexahydromethanoindan,
Bis(3,4-epoxy-cyclo-hexylmethyl)adipat, Bis(3,4-epoxy-6-me-
thylcyclohexylmethyl)adipat, Bis-(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)-
terephthalat, Bis-(3,4-epoxy-6-methyl-cyclohexylmethyl)-tere-
20 phthalat, 3,4-Epoxy-cyclohexancarbonsäure-(3,4-epoxy-cyclohexyl-
methyl)ester, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexancarbonsäure-(3,4-
epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)ester, 1,2-Bis[5(1,2-epoxy)-4,7-
hexahydromethanoindanoxy]-ethan, 1,1,1-Tris[[5-(1,2-epoxy)-4,7-
hexahydromethanoindanoxy]methyl]-propan oder 4,5-Epoxy-hexahydro-
phthalsäure-bis-(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)ester verwendet.
10. Verfahren nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass
25 man als Epoxid-harz 2-(3,4-Epoxy)cyclohexyl)-5,5-spiro(3,4-
epoxy)-cyclohexan-m-dioxan, 1 bis 4fach methyliertes 2-(3,4-
Epoxy)cyclohexyl-5,5-spiro(3,4-epoxy)cyclohexan-m-dioxan, Bis-

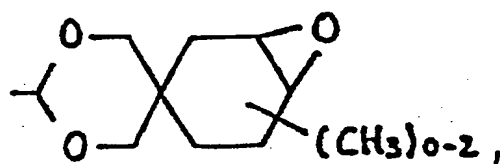
(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)adipat, Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat, 3,4-Epoxy-cyclohexancarbonsäure-(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)ester oder 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexancarbonsäure-(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)ester verwendet.

- 5 11. Verfahren nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Epoxid der allgemeinen Formel

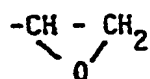


verwendet, worin

- 10 X 3,4-Epoxycyclohexyl- oder ein- bis zweifach methyliertes 3,4-Epoxycyclohexyl und
Y einen Rest der Formel



Epoxyethyl der Formel



- 15 oder eine Gruppe der Formel



darstellt, worin Z den Säurerest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure bedeutet.

12. Verfahren nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten im Mol-Verhältnis von Epoxid- zu 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen von 0.8 bis 1.5 mischt.
13. Verfahren nach Patentansprüchen 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppen am Stickstoffatom substituiert sind.
- 5 14. Verfahren nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Härtung bei erhöhter Temperatur durchführt.
15. Verfahren nach Patentanspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die Härtung bei Temperaturen von 50 bis 300 °C, vorzugsweise im Temperaturbereich von 100 bis 250 °C, insbesondere bei 140
10 bis 230 °C durchführt.
16. Verfahren nach Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Härtung in Gegenwart eines die Reaktion beschleunigenden Katalyten durchführt.
- 15 17. Verwendung von Mischungen aus Verbindungen mit mehr als einer 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppe im Molekül und/oder deren Vorpolymeren und cycloaliphatischen Epoxid-harzen, wobei das Epoxid-harz mindestens zwei Epoxid-gruppen im Molekül enthält, wovon mindestens eine in einem cycloaliphatischen Ring anelliert ist und die übrigen ebenfalls in einem solchen Ring anelliert oder
20 direkt mit einem solchen verknüpft sind als Giess-, Laminier-, Imprägnier-, Beschichtungs-, Klebe-, Lack-, Binde- oder Isolierharz oder als Einbettungs-, Press-, Spritzguss-, Strangguss-, Formsandbinde-, Schaum- und Ablativmasse.
- 25 18. Verwendung von gehärteten Mischungen aus Verbindungen mit mehr als einer 1-Oxa-3-aza-tetralin-gruppe im Molekül und/oder deren Vorpolymeren und cycloaliphatischen Epoxid-harzen, wobei das

- 5 Epoxid-harz mindestens zwei Epoxid-gruppen im Molekül enthält, wovon mindestens eine in einem cycloaliphatischen Ring anelliert ist und die übrigen ebenfalls in einem solchen Ring anelliert oder direkt mit einem solchen verknüpft sind, als elektrische Isolierstoffe, Formteile, Schichtpressstoffe, Leiterplatten, in mit Glas-, Quarz-, Kohlenstoff-, Amid- und Aramidfaser verstärkten Kunststoffmassen, sowie als Klebe-, Beschichtungs- und Dichtungsmasse.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0178414
Nummer der Anmeldung

EP 85 11 0081

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	GB-A-1 437 814 (SUD-WEST CHEMIE) * Seite 5, Zeilen 14-25; Ansprüche 1-16, 31-35 * & CH - A - 5 749 978. (Kat. D) -----	1-18	C 08 G 14/06 C 08 G 59/40
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 08 G 14/00 C 08 G 59/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 10-12-1985	
		Prüfer BOURGONJE A.F.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.